

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-143820
(P2000-143820A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 3/24	C E Q	C 0 8 J 3/24	C E Q Z 4 F 0 7 0
B 2 9 B 7/00		B 2 9 B 7/00	4 F 2 0 1
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 J 0 0 2
23/02		23/02	
23/08		23/08	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-318652	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成10年11月10日 (1998.11.10)	(72) 発明者	西原 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	芝山 伸一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エラストマー組成物の製法

(57) 【要約】

【課題】 優れた機械的特性を有するエラストマー組成物を得られる製法の提供。

【解決手段】 (A) 架橋性エラストマー、(B) 熱可塑性樹脂、及び (C) 軟化剤からなる部分的または完全に動的架橋されたエラストマー組成物の製法において、先端部からの距離を異にする一箇所のメインフィード部と複数箇所のサイドフィード可能な供給用部を有する押出機を用い、(A)、(B)、(C) を熔融混練して動的架橋する際に、(C) を複数箇所のフィード供給用部に分割してフィードすることを特徴とするエラストマー組成物の製法とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 架橋性エラストマー、(B) 熱可塑性樹脂、及び(C) 軟化剤からなる部分的または完全に動的架橋されたエラストマー組成物の製法において、先端部からの距離を異にする一箇所のメインフィード部と複数箇所のサイドフィード可能な供給用部を有する押出機を用い、(A)、(B)、(C)を熔融混練して動的架橋する際に、(C)を複数箇所のフィード供給用部に分割してフィードすることと特徴とするエラストマー組成物の製法。

【請求項2】 (D) 軟化剤保持剤を配合することと特徴とする請求項1記載のエラストマー組成物の製法。

【請求項3】 (E) 架橋剤を配合することと特徴とする請求項1又は2記載のエラストマー組成物の製法。

【請求項4】 (A) がエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体であり、(B) がオレフィン系樹脂である請求項1乃至3記載のエラストマー組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エラストマー組成物の製法に関するものである。更に詳しくは、機械的強度に優れたエラストマー組成物を提供できるエラストマー組成物の製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ラジカル架橋性エラストマーとPP等のラジカル架橋性のない樹脂と軟化剤とをラジカル開始剤の存在下、押出機中で熔融混練させながら架橋する、いわゆる動的架橋による熱可塑性エラストマー組成物は、既に公知の技術であり、自動車部品等の用途に広く使用されている。

【0003】このようなエラストマー組成物として、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)またはメタロセン触媒により製造されたオレフィン系エラストマー(特開平8-120127号公報、特開平9-137001号公報)を用いる技術が知られている。しかしながら、上記組成物は機械的強度が必ずしも充分でなく、実用的使用に耐えるエラストマー組成物が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち機械的特性に優れたエラストマー組成物を提供できるエラストマー組成物の製法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は機械的強度に優れたエラストマー組成物の改良を鋭意検討した結果、軟化剤を分割フィードすることにより、驚くべきことに機械的強度が飛躍的に向上する事を見出し、本発明

を完成した。即ち本発明は、(A) 架橋性エラストマー、(B) 熱可塑性樹脂、及び(C) 軟化剤からなる部分的または完全に動的架橋されたエラストマー組成物の製法において、先端部からの距離を異にする一箇所のメインフィード部と複数箇所のサイドフィード可能な供給用部を有する押出機を用い、(A)、(B)、(C)を熔融混練して動的架橋する際に、(C)を複数箇所のフィード供給用部に分割してフィードすることと特徴とするエラストマー組成物の製法である。とりわけ更に(D) 軟化剤保持剤、(E) 架橋剤、(F) 架橋助剤を配合することが好ましい。

【0006】以下、本発明に関して詳しく述べる。本発明の方法は、(A) 架橋性エラストマー、(B) 熱可塑性樹脂、及び(C) 軟化剤からなる組成物の改良方法に対して、(C)を複数箇所のフィード供給用部に分割してフィードすることが重要である。(C)を分割フィードことにより、押出機の前段での動的架橋時の熔融粘度が低下して生産性が向上するだけでなく、(B)の熱劣化が抑制されるために機械的強度が向上することを見出し、完成されたものである。

【0007】以下に本発明の各成分について詳細に説明する。本発明において、(A) 架橋性エラストマーは、例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、1, 2-ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系等であり、特にポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0008】前記(A) ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーの中でも特にエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムが好ましく、例えばエチレンおよび炭素数が3～20の α -オレフィンからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムが挙げられる。上記炭素数3～20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1等が挙げられる。中でもヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1が好ましく、特に好ましくはオクテン-1である。オクテン-1は少量でも柔軟化する効果に優れ、得られた共重合体は機械的強度に優れている。

【0009】本発明にて好適に用いられるポリオレフィン系エラストマーは、公知のメタロセン系触媒またはチーグラー系触媒により製造することが好ましく、特にメタロセン系触媒により製造することが更に好ましい。一般にはメタロセン系触媒は、チタン、ジルコニウム等のIV族金属のシクロペンタジエニル誘導体と助触媒からなり、重合触媒として高活性であるだけでなく、チーグラー系触媒と比較して、得られる重合体の分子量分布が狭く、共重合体中のコモノマーである炭素数3～20の α -オレフィンの分布が均一である。その為にメタロセン系触媒法で得られた重合体の方が架橋が均一であり、

優れたゴム弾性を示す。

【0010】本発明にて好適に用いられる(A)ポリオレフィン系エラストマーは、 α -オレフィンの共重合比率が1~60重量%であることが好ましく、更に好ましくは10~50重量%、最も好ましくは20~45重量%である。 α -オレフィンの共重合比率が50重量%を越えると、組成物の硬度、引張強度等の低下が大きく、一方、1重量%未満では組成物の硬度が高く、機械的強度が低下傾向にある。

【0011】(A)の密度は、0.8~0.9 g/cm³の範囲にあることが好ましい。この範囲の密度を有するポリオレフィン系エラストマーを用いることにより、柔軟性に優れ、硬度の低い熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。本発明にて用いられるポリオレフィン系エラストマーは、長鎖分岐を有していることが望ましい。長鎖分岐が存在することで、機械的強度を落とさずに、共重合されている α -オレフィンの比率(重量%)に比して、密度をより小さくすることが可能となり、低密度、低硬度、高強度のエラストマーを得ることができる。長鎖分岐を有するオレフィン系エラストマーとしては、USP 5278272等に記載されている。

【0012】また、ポリオレフィン系エラストマーは、室温以上にDSCの融点ピークを有することが望ましい。融点ピークを有するとき、融点以下の温度範囲では形態が安定しており、取扱性に優れ、ベタツキも少ない。また、本発明にて用いられるポリオレフィン系エラストマーのメルトインデックスは、0.01~100 g/10分(190℃、2.16 kg荷重)の範囲のものが好ましく用いられ、更に好ましくは0.2~20 g/10分である。100 g/10分を越えると、熱可塑性エラストマー組成物の架橋性が不十分であり、また0.01 g/10分より小さいと流動性が悪く、加工性が低下して望ましくない。

【0013】本発明にて用いられる(A)は、複数の種類のものを混合して用いても良い。そのような場合には、加工性のさらなる向上を図ることが可能となる。本発明において(B)熱可塑性樹脂は、(A)と相溶もしくは均一分散し得るものであればとくに制限はない。たとえば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。特に熱可塑性樹脂としてプロピレン系樹脂等のオレフィン系樹脂が好ましい。

【0014】本発明で最も好適に使用されるプロピレン系樹脂を具体的に示すと、ホモのアイソタクチックポリプロピレン、プロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等の他の α -オレフィンとのアイソタクチック共重合樹脂(ブロック、ランダムを含

む)等が挙げられる。これらの樹脂から選ばれる少なくとも1種以上の(B)熱可塑性樹脂が、(A)と(B)の合計100重量部中、1~99重量部の組成比で用いられる。好ましくは5~90重量部、更に好ましくは20~80重量部、最も好ましくは20~70重量部である。1重量部未満では組成物の流動性、加工性が低下し、99重量部を越えると組成物の柔軟性が不十分であり、望ましくない。

【0015】また、本発明にて用いられるプロピレン系樹脂のメルトインデックスは、0.1~100 g/10分(230℃、2.16 kg荷重)の範囲のものが好ましく用いられる。100 g/10分を越えると、熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械的強度が不十分であり、また0.1 g/10分より小さいと流動性が悪く、成形加工性が低下して望ましくない。

【0016】本発明において、(C)軟化剤は、(A)と(B)からなる組成物に加工性、柔軟性(表面硬度)を制御するための成分であり、25℃での粘度が10万センチストークス以下であることが好ましい。(C)の量は、(A)と(B)からなる組成物100重量部に対して、1~500重量部であり、好ましくは1~350重量部、より好ましくは10~250重量部、更に好ましくは20~200重量部、最も好ましくは30~150重量部である。

【0017】上記軟化剤の例としては、パラフィン系、ナフテン系などのプロセスオイル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル等のフタル酸エステル、フタル酸ブチルベンジルエステル等のフタル酸混基エステル、コハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪族2塩基酸エステル、ジエチレングリコールジベンゾエート等のグリコールエステル、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪族酸エステル、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ可塑剤であり、その他、トリメリット酸トリオクチル、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチル、塩素化パラフィン、ポリプロピレンアジベート、ポリエチレンセバケート、トリアセチン、トリブチリン、トルエンスルホンアミド、アルキルベンゼン、ビフェニル、部分水添ターフェニル、ショウノウ等を挙げることができる。上記軟化剤の中でも、パラフィン系、ナフテン系などのプロセスオイルが最も好ましい。

【0018】本発明において、(D)軟化剤保持剤を配合することが好ましく、(D)軟化剤保持剤は、(C)のブリードを抑制し、組成物中に(C)を保持する成分であれば特に制限されない。例えば、平均粒子径0.001~10 μ mであり、250℃で溶融しない粉体、または有機酸多価金属塩を必須成分とし、必要に応じて更に有機酸を配合した化合物等である。

【0019】(D)の量は、(A)と(B)からなる組

成物100重量部に対して、0.001~200重量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~150重量部、更に好ましくは0.1~100重量部、最も好ましくは1~100重量部、極めて好ましくは1~50重量部である。本発明における(D)の一つのは、平均粒子径0.001~10 μ mであり、250℃で溶解しない粉体は、例えば熱硬化性樹脂、金属、金属含有化合物、ハロゲン含有化合物、窒素含有化合物、ケイ素含有化合物、補強剤、セラミック、耐光剤、着色剤等の粉体であり、平均粒子径は0.001 μ m~10 μ mであり、好ましくは0.01 μ m~10 μ m、更に好ましくは0.1 μ m~5 μ mであり、最も好ましくは0.1 μ m~2 μ mである。

【0020】上記(D)の一つの粉体として、特に表面処理された粉体が好ましく機械的強度に優れている。表面処理剤として、例えば有機酸またはシランカップリング剤が知られている。上記有機酸の中でも、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸等の高級脂肪酸が好ましい。

【0021】上記熱硬化性樹脂は、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フuran樹脂、尿素樹脂、キシレン樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート、アラミド等である。前記金属は、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の単体または、それらの複合体である。

【0022】前記金属含有化合物は、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の単体または、それらの複合体(合金)、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、ゼオライト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、クレー、マイカ、タルク等である。

【0023】前記ハロゲン含有化合物は、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはデカブロモジフェニルオキサイド、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブロムフェニレンオキサイド、デカブロムジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル等のハロゲン系難燃剤等である。

【0024】前記窒素含有化合物は、メラミン、メラム、メレム、メロン(600℃以上でメラム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン等のトリアジン骨格含有化合物等である。前記ケイ素含有化合物は、無定形の二酸化ケイ素であるシリカまたはシリコーン樹脂、シリケート等である。

【0025】本発明における(D)のもう一つの好ましい例は、有機酸多価金属塩を必須成分とし、必要に応じて更に有機酸を配合した化合物である。上記有機酸多価金属塩は、カルボン酸、スルホン酸の2A、2B、3B、3A、4A、5A、6A、7A、8、族から選ばれた金属元素の塩が好ましく、特に金属元素として3B族アルミニウムが最も好ましい。

【0026】上記有機酸多価金属塩の中でも、特に高級脂肪酸カルボン酸の多価金属塩が好ましく、特に飽和モノカルボン酸が好ましい。例えば、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸等の多価金属塩が挙げられ、中でも2-エチルヘキサン酸アルミニウムが最も好ましい。

【0027】本発明において(D)として用いる有機酸多価金属塩は、特に有機酸と併用する場合は卓越した酸化剤保持性を示す。有機酸として、高級モノカルボン酸が好ましく、中でもオレイン酸またはステアリン酸が最も好ましい。本発明において、(E)架橋剤は、(A)の動的架橋を行うために用いられるラジカル開始剤等であり、例えば有機過酸化物または有機アゾ化合物等が好ましい。これにより、耐摩耗性や機械的強度、耐熱性等を向上させることが可能となる。

【0028】(E)は、(A)と(B)からなる組成物100重量部に対し好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.05~2重量部の量で用いられる。ここで、好ましく使用される上記有機過酸化物は、1分間半減期温度 T_1 が100~250℃であることが好ましく、150~200℃であることがより好ましい。またペンタデカン分子中の水素引き抜き能から算出される架橋効率 e が20~60であることが好ましく、30~50であることがより好ましい。

【0029】このような有機過酸化物の具体的な例として、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-

ブチルパーオキシ) バレレート等のパーオキシケタール類; ジー-ブチルパーオキシaid、ジクミルパーオキシaid、ブチルチルクミルパーオキシaid、 α 、 α' -ビス(ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、 α 、 α' -ビス(ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ブチルパーオキシ)ヘキサンおよび2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキシaid類; アセチルパーオキシaid、イソブチルパーオキシaid、オクタノイルパーオキシaid、デカノイルパーオキシaid、ラウロイルパーオキシaid、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシaid、ベンゾイルパーオキシaid、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシaidおよびm-トリオイルパーオキシaid等のジアシルパーオキシaid類; ブチルパーオキシアセテート、ブチルパーオキシイソブチレート、ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ブチルパーオキシラウリレート、ブチルパーオキシベンゾエート、ジー-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ブチルパーオキシマレイン酸、ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、およびクミルパーオキシオクテート等のパーオキシエステル類; ならびに、ブチルハイドロパーオキシaid、クメンハイドロパーオキシaid、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシaid、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキシaidおよび1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシaid等のハイドロパーオキシaid類を挙げることができる。

【0030】これらの化合物の中では、1, 1-ビス(ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジー-ブチルパーオキシaid、ジクミルパーオキシaid、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ブチルパーオキシ)ヘキサンおよび2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ブチルパーオキシ)ヘキシン-3が特に好ましい。

【0031】本発明においては、更に架橋効率を向上させるために(F)架橋助剤を用いることができる。例えば架橋助剤としては、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ダイアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジイソプロペニルベンゼン、P-キノンジオキシム、P, P'-ジベンゾイルキノンジオキシム、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、N, N'-m-フェニレン

ビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、1, 2-ポリブタジエン等が好ましく用いられる。これらの架橋助剤は複数のものを併用して用いてもよい。

【0032】これらの(F)架橋助剤は、(A)と(B)からなる組成物100重量部に対し好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.5~2重量部の量で用いられる。また、本発明において、その特徴を損ねない程度に他の樹脂、エラストマー、無機フィラーおよび可塑剤を含有することが可能である。ここで用いる無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、カーボンブラック、ガラス繊維、酸化チタン、クレー、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。また、可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート(DOP)等のフタル酸エステル等が挙げられる。また、その他の添加剤、例えば、有機・無機顔料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、シリコンオイル、アンチブロッキング剤、発泡剤、帯電防止剤、抗菌剤等も好適に使用される。

【0033】本発明の製造方法は、通常の樹脂組成物、エラストマー組成物の製造に用いられるバンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、2軸押出機、等の一般的な方法を採用することが可能である。とりわけ効率的に動的架橋を達成するためには2軸押出機が好ましく用いられる。2軸押出機は、オレフィン系エラストマーとプロピレン系樹脂とを均一かつ微細に分散させ、さらに他の成分を添加させて、架橋反応を生じせしめ、本発明の組成物を連続的に製造するのに、より適している。

【0034】本発明の製造方法は、具体例として、次のような加工工程を経由する。すなわち、(A)オレフィン系エラストマー、(B)オレフィン系樹脂、(C)軟化剤の一部、必要に応じて(D)軟化剤保持剤、(E)架橋剤、(F)架橋助剤をメインフィード部から添加後、押出機の前段で熔融混練して動的架橋を行い、押出機の途中から残りの(C)軟化剤を添加する。(C)の分割比率は前段が1~99重量%が好ましく、更に好ましくは5~80重量%、最も好ましくは10~60重量%、極めて好ましくは10~50重量%である。また

(A)(B)(D)をメインフィード部から添加し、熔融混練しつつ押出機の途中から複数個のサイドフィード供給部に(C)を分割してフィードしても良い。その際(C)の分割比率は上記と同様の比率が好ましい。

【0035】そして、(A)オレフィン系エラストマーと(B)オレフィン系樹脂は一部を押出機の途中から添加してもよい。特に好ましい熔融押出法としては、原料添加部を基点としてダイ方向に長さLを有し、かつL/Dが5から100(但しDはバレル直径)である二軸押出機を用いる場合である。二軸押出機は、その先端部か

らの距離を異にするメインフィード部とサイドフィード部の複数箇所の供給用部を有し、複数の上記供給用部の間及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用部との間にニーディング部分を有し、上記ニーディング部分の長さが、それぞれ3D~10Dであることが好ましい。

【0036】本発明において、二軸押出機のニーディング部分は、混練・混合性の向上のための部分であり、①特殊なミキシングエレメントを有するフルフライトスクリュウ部分、②逆ねじ部分、及び③ニーディングディスクあるいはニーディングブロックと呼ばれるミキシング部分の少なくともいずれか一つの部分からなる。上記①特殊なミキシングエレメントを有するフルフライトスクリュウ部分は、ダルメージスクリュウ、フルーテッドミキシングスクリュウ、ユニメルトスクリュウ、スパイラルバリエヤスクリュウ、ピンスクリュウ、パイナップルミキサー、キャビティトランスファミキサー等のミキシングエレメントである。

【0037】前記②逆ねじ部分は、樹脂の流れを抑え背圧を発生させる機能を有し、大きな混練能力を持つ部分である。前記③ニーディングディスクあるいはニーディングブロックと呼ばれるミキシング部分は、長円形の板であるディスクを少しずつ傾けて組み合わせる。90°づつ傾けて組み合わせたものは、推進力はないが、良好な混練能力を持つ。30°づつ順ねじ側に傾けて組み合わせたものは、推進力はあるが、混練能力は小さい。この他に、ディスクには厚薄があり、厚いものは推進力が小さく、混合能力も小さいが、混練またはせん断能力は良好である。一方、薄いものは推進力が大きく、混合能力も大きいが、混練能力は劣る。

【0038】ニーディングディスクの形状については、三角むすび型の3条ディスク、2条ディスクがある。3条ディスクは、浅溝なのでせん断力も過大になるが、噛み合い部での分・合流の機会が多いので分配混合性が優れている。2条ディスクは、2条ディスクに比較してせん断力が小さい。ニーディングディスクは、ディスクの形状、角度、枚数、厚み等により混合・混練を制御することができる。

【0039】また本発明において用いられる二軸押出機は、二軸同方向回転押出機でも、二軸異方向回転押出機でもよい。また、スクリュウの噛み合わせについては、非噛み合わせ型、部分噛み合わせ型、完全噛み合わせ型があり、いずれの型でもよい。低いせん断力をかけて低温で均一な樹脂を得る場合には、異方向回転・部分噛み合わせ型スクリュウが好ましい。やや大きい混練を要する場合には、同方向回転・完全噛み合わせ型スクリュウが好ましい。さらに大きい混練を要する場合には、同方向回転・完全噛み合わせ型スクリュウが好ましい。

【0040】こうして得られたエラストマー組成物は任意の成形方法で各種成型品の製造が可能である。射出成

形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、発泡成形等が好ましく用いられる。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、これら実施例および比較例において、各種物性の評価に用いた試験法は以下の通りである。

(1) 引張破断強度 [kgf/cm²]

JIS K6251に準じ、23℃にて評価した。

(2) 引張破断伸度 [%]

JIS K6251に準じ、23℃にて評価した。

(3) 圧縮永久歪み (C-Set) [%]

成形品を圧縮成形してシートを作製し、JIS K6301に準じ、70℃×22時間にて、耐久性の指標として評価した。数値が小さいほど耐久性に優れる。

(4) 押出安定性 (品質の安定性)

溶融押出機を用い、樹脂組成物を10時間連続溶融押出しを行い、1時間毎に得られた組成物から引張破断強度を測定し、その強度変化から連続生産性 (品質の安定性) を評価した。10時間の最大と最小の引張破断強度の差を押出安定性の指標とした。

【0042】実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(イ) エチレン・ α -オレフィン共重合体

①エチレンとオクテン-1との共重合体 (TPE-1) メタロセン触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/オクテン-1の組成比は、72/28 (重量比) である。(TPE-1と称する)

②エチレンとオクテン-1との共重合体 (TPE-2) 通常のチーグラ触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/オクテン-1の組成比は、72/28 (重量比) である。(TPE-2と称する)

③エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体 (TPE-3) メタロセン触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエンの組成比は、72/24/4 (重量比) である。

(TPE-3と称する)

(ロ) オレフィン系樹脂

①ポリプロピレン

日本ポリケム (株) 製、アイソタクチックポリプロピレン (PPと称する)

(ハ) パラフィン系オイル

出光興産 (株) 製、ダイアナプロセスオイル PW-380 (MOと称する)

(ニ) 架橋剤: ラジカル開始剤

①日本油脂 (株) 製、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (メーブチルパーオキシ) ヘキサ (商品名パーヘキサ25B) (POXと称する)

(ホ) 架橋助剤
和光純薬(株)製、ジビニルベンゼン(DVBと称する)

(ヘ) 軟化剤保持剤
①炭酸カルシウム(CaCO₃)
(株) 同和カルファイン製、表面処理重質炭酸カルシウム(CaCO₃と称する)
②2-エチルヘキサン酸アルミニウム
2-エチルヘキサン酸ナトリウム水溶液と硫酸アルミニウム水溶液を室温で攪拌しながら反応させ、汙過、水洗後、乾燥して2-エチルヘキサン酸アルミニウムを得た。(EHAと称する)
③ステアリン酸
和光純薬(株)製 ステアリン酸(SAと称する)。
【0043】
【実施例1〜7、比較例1〜2】バレル中央部に注入口を有した11ブロックからなる二軸押出機(40mmφ、L/D=47、)を用いて表1記載の組成を220℃で表1記載の条件で熔融混練し動的架橋を行った。スクリュウとしては注入口の前後に混練部を有した2条ス

クリューを用いた。即ち、(A)(B)(D)(E)(F)を混合し、メインフィード部(原料添加部)に添加しつつ、同時に表1の分割比で(C)をメインフィード部に添加して(A)〜(F)を熔融混練し、引き続きバレル中央部(原料添加部を基点として6ブロック目)から残りの(C)を添加後、熔融混練し、動的架橋を行った。(製造プロセスXと称する)なお、比較例は分割添加せずに同様にして行った。

【0044】一方、上記製造プロセスにおいて、(A)(B)(D)(E)(F)を混合し、メインフィード部(原料添加部)に添加して熔融混練し、引き続き原料添加部を基点として2ブロック目と6ブロックから(C)を表1の分割比で添加後、熔融混練し、動的架橋を行った。(製造プロセスYと称する)

このようにして得られたエラストマー組成物から200℃にて圧縮成形により2mm厚のシートを作成し、各機械的特性を評価した。その結果を表1に示した。

【0045】

【表1】

組成物	実 施 例			比 較 例		実 施 例		実 施 例	
	1	2*	3*	1	2	4	5	6	7
(A)	65 TPE-1					85 TPE-2	85 TPE-3	85 TPE-1	
(B) PP	35					35		35	
(C) MO	45					45		30	
(D)	40 CaCO3		3/1.5 =EHA/SA	40 CaCO3		40 CaCO3		0	
(E) POX	0.5					0.5		0.5	
(F) DVB	0	1.0				1.0		1.0	
(C)の分割比率 前段／後段	15／30			0／45	45／0	15／30		15／15	
製造プロセス	X	X	X	X	X	X	X	X	Y
引張強度 Tb kgf/cm2	80	102	125	80	製造不可	82	76	180	180
引張伸び %	450	470	410	290		400	390	490	510
C-SET %	43	36	33	65		42	38	35	31
押出安定性 Tbの最大－最小差	5	6	4	30		8	9	10	5

* より好ましい実施例を示す

【0046】表1によると、軟化剤を分割添加することにより、熔融粘度が低下して押出安定性が向上するだけでなく、(B)の熱劣化が抑制されるために卓越した機械的特性が発現することが分かる。また特に(A)として、メタロセン系触媒を用いて製造された、エチレンとオクテン-1との共重合体は卓越した機械的強度を付与する事が分かる。

【0047】

【発明の効果】本発明のエラストマー組成物の製法で得られたエラストマー組成物は、優れた機械的物性を有しているために、自動車用部品、自動車用内装材、エアバッグカバー、機械部品、電気部品、ケーブル、ホース、ベルト、玩具、雑貨、日用品、建材、シート、フィルム等を始めとする用途に幅広く使用可能であり、産業界に果たす役割は大きい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 L 23/16
101/00

識別記号

F I

C 0 8 L 23/16
101/00

キーワード (参考)

F ターム (参考) 4F070 AA04 AA12 AA13 AA16 AA18
AA22 AA32 AA47 AA50 AA52
AA54 AA58 AB09 AB11 AB16
AC06 AC07 AC13 AC14 AC15
AC16 AC20 AC22 AC23 AC32
AC33 AC39 AC42 AC43 AC45
AC50 AC56 AC65 AC66 AC75
AC76 AC80 AC82 AC84 AC86
AC87 AC88 AC89 AC92 AC94
AE02 AE08 AE30 BA02 FA03
FA17 FB06 FB07 FC05 FC06
GA05 GA06 GB07 GC07
4F201 AA03E AA03K AA04E AA45
AB01 AB03 AB07 AG01 AG08
AG16 AH05 AH17 AH26 AH53
AH59 BA01 BC01 BC12 BC37
BD05 BK02 BK13 BK33 BQ07
BQ50
4J002 AC04W AE043 AE053 BB00X
BB05W BB13X BB14X BB15W
BB15X BB203 BC02X BC05W
BC114 BD03X BD05W BF054
BG05X CC034 CC124 CC164
CC184 CD004 CD163 CF00W
CF00X CF214 CG00X CH07X
CH074 CH084 CH124 CK02W
CLOOX CLO64 CN01X CP034
DA077 DA087 DA097 DA107
DA117 DC007 DE067 DE077
DE087 DE097 DE107 DE117
DE127 DE137 DE147 DE237
DE247 DE267 DE287 DJ007
DJ017 DJ037 DJ047 DJ057
DK007 EA046 ED077 EE036
EG017 EH046 EH076 EH086
EH096 EH146 EK018 EK028
EK038 EK048 EK058 EK068
EL087 EV286 EW057 EX037
FB094 FB097 FB234 FB237
FD023 FD026 FD158 FD204
FD207